

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51159 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?:
B01D 3/00,
B08B 9/02, F28G 9/00, C23G 1/14

HÜBINGER, Wolfgang [DE/DE]; Woogstrasse 28,
67117 Limburgerhof (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00154

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2001 (09.01.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 00 854.2 12. Januar 2000 (12.01.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEUTZNER, Josef
[DE/DE]; Erschigweg 32, 67434 Neustadt (DE).

(54) Title: METHOD FOR CLEANING STRIPPING COLUMNS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM REINIGEN VON TRENNKOLONNEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for cleaning stripping columns through which aqueous polymer dispersions or polymer suspensions are guided following polymerisation reactions, in order to remove more volatile constituents. The method is characterised in that the cleaning process comprises the inner surfaces of the stripping columns being brought into contact with an aqueous solution of a basic compound.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen, durch die wässrige Polymerisatdispersionen oder Polymerisationsuspensionen im Anschluß an die Polymerisationsreaktionen zum Entfernen von leichtflüchtigen Bestandteilen geleitet wurden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Reinigen ein Inkontaktbringen der inneren Oberflächen der Trennkolonnen mit einer wässrigen Lösung einer basischen Verbindung umfaßt.

WO 01/51159 A1



Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen, durch die wässrige Polymerisatdispersionen oder Polymerisatsuspensionen im Anschluß an die Polymerisationsreaktionen zum Entfernen von leichtflüchtigen Bestandteilen geleitet wurden.

Es ist bekannt, wässrige Polymerisatdispersionen und Polymerisatsuspensionen durch sogenannte radikalisch initiierte wässrige Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen herzustellen. Die Produkte enthalten im Anschluß an die Haupt- und gegebenenfalls Nachpolymerisation häufig noch leichtflüchtige Bestandteile, wie beispielsweise Restmonomere resultierend aus einem nicht vollständigen Monomerenumsatz, Verunreinigungen aus den Einsatzstoffen, Zerfallsprodukte der Initiatoren oder niedermolekulare Produkte aus Nebenreaktionen. Da die leichtflüchtigen Bestandteile bei vielen Anwendungen von wässrigen Dispersions- und Suspensionssystemen unerwünscht sind, so zum Beispiel im Lebensmittel- oder Kosmetikbereich oder bei Innenraumanwendungen, werden die wässrigen Polymerisatdispersionen und Polymerisatsuspensionen vor oder nach einer gegebenenfalls durchgeführten radikalischen Nachpolymerisation zur Entfernung dieser leichtflüchtigen Komponenten einer sogenannten Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung zugeführt (Desodorierung). Entsprechende Verfahren sind seit langem allgemein bekannt und beispielsweise in den Schriften DE-A 25 50 023, DE-C 27 59 097, DE-C 28 55 146 oder DE-C 25 21 780 beschrieben. Häufig werden zur Desodorierung großer Mengen wässriger Polymerisatdispersionen und Polymerisatsuspensionen Trennkolonnen, sogenannte Strippkolonnen, eingesetzt, in welchen die wässrigen Polymerisatsysteme kontinuierlich von oben nach unten herabfließen und ihnen von unten nach oben ein Inertgas- und/oder ein Wasserdampfstrom entgegengeleitet wird. Dadurch werden die leichtflüchtigen Bestandteile aus den wässrigen Polymerisatsystemen entfernt und über den Inertgas- und/oder Wasserdampfstrom kontinuierlich aus der Trennkolonne ausgetragen. Um während der Desodorierung einen möglichst raschen und vollständigen Übergang der leichtflüchtigen Bestandteile aus den wässrigen Polymerisatsystemen in den Inertgas- und/oder Wasserdampfstrom zu ermöglichen, müssen die Trennkolonnen Einbauten aufweisen, die eine große Oberfläche der wässrigen Polymerisatsysteme sicherstellen.

45

Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der Internationalen Patentanmeldung WO 97/45184 der Anmelderin beschrieben. Dabei wird beispielsweise ein wässriges Polymerisatsystem zur Desodorierung in einer mit Regensiebböden und/oder Querstromsieb-
5 böden bestückten Gegenstromkolonne mit Wasserdampf behandelt. Mit der in dieser Anmeldung beschriebenen speziellen Gegenstromkolonne können die Siebböden der Kolonne vereinfacht und der spezifische Durchsatz erhöht werden. Diese Gegenstromkolonnen sind konstruktiv aufwendig aus einem Stück gefertigt, wobei die Sieb-
10 böden nachträglich auf eingeschweißten Tragringen aufgeschraubt wurden.

Derartige Konstruktionen sind jedoch mit Nachteilen behaftet. Wässrige Polymerisatsysteme bilden unter Trennbedingungen auf den
15 inneren Oberflächen der Trennkolonnen Polymerisatfilme, welche auch zu größeren Anbackungen aufwachsen können. Diese führen zu einem Leistungsabfall und im Extremfall sogar zur vollständigen Verstopfung der Trennkolonne. Auch können sich diese Anbackungen teilweise wieder ablösen und im Wertprodukt zu unerwünschten Partikeln führen, welche in den entsprechenden Endanwendungen die
20 Ausbildung der gewünschten homogenen Polymerisatfilme stören würden. Die wässrigen Polymerisatsysteme werden daher im Regelfall einer Filtration unterzogen.

25 Zur Vermeidung von Störungen infolge solcher unerwünschter Verfilmungen und Anbackungen werden diese Trennkolonnen in aufwendigen Arbeitsschritten regelmäßig manuell mit einem Hochdruckwasserstrahl gereinigt. Die dadurch bedingten Stillstandszeiten der Trennkolonnen betragen bis zu zwei Wochen.

30 In einer beim Deutschen Patent- und Markenamt unter der Nummer DE 19847115.7-09 eingereichten Anmeldung wurde von der Anmelderin vorgeschlagen, die Einbauten innerhalb der Trennkolonne so zu gestalten, daß sie zu Reinigungszwecken aus der Trennkolonne herausgenommen und so in einfacher Weise gereinigt oder durch bereits gereinigte Einbauten ersetzt werden können. Durch diese
35 Verfahrensvariante lassen sich die Stillstandszeiten auf etwa drei Tage reduzieren.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfacheres Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen, durch die wässrige Polymerisatdispersionen oder Polymerisatsuspensionen im Anschluß an die Polymerisationsreaktionen zum Entfernen von leichtflüchtigen Bestandteilen geleitet wurden, zur Verfügung zu stellen,
45 das ohne größere Demontagearbeiten auskommt und so die

erforderlichen Stillstandszeiten der Trennkolonnen weiter reduziert.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen,
5 durch die wässrige Polymerisatdispersionen oder Polymerisatsuspensionen im Anschluß an die Polymerisationsreaktionen zum Entfernen von leichtflüchtigen Bestandteilen geleitet wurden, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Reinigen ein Inkontaktbringen der inneren Oberflächen der Trennkolonnen mit
10 einer wässrigen Lösung einer basischen Verbindung umfaßt.

Als zu reinigende Trennkolonnen eignen sich allgemein übliche Kolonnen, wie beispielsweise Bodenkolonnen, Füllkörperkolonnen und Packungskolonnen. Als Einbauten können handelsübliche Böden,
15 Füllkörper oder Packungen, wie beispielsweise Glockenböden, Tunnelböden, Ventilböden, Siebböden, Dualflowböden und Gitterböden, Pall-Ringe®, Berl®-Sattelkörper, Netzdrahtringe, Raschig-Ringe®, Intalox®-Sättel, Interpak®-Füllkörper und Intos®-Ringe aber auch geordnete Packungen, wie beispielsweise Sulzer-Mellapak® oder
20 Sulzer-Optiflow®, Kühni-Rombopak® und Montz-Pak® sowie Gewebepackungen Verwendung finden. Als innere Oberflächen der Trennkolonnen werden alle Oberflächen innerhalb der Trennkolonnen, wie beispielsweise die Innenflächen der Trennkolonnen selbst sowie alle Oberflächen der sich in den Trennkolonnen befindlichen Ein-
25 bauten, verstanden.

Vor dem erfindungsgemäßen Reinigen empfiehlt es sich, die Trennkolonnen vollständig zu entleeren. Zur Reinigung werden die inneren Oberflächen einer Trennkolonne mit einer wässrigen Lösung
30 einer basischen Verbindung (basische Waschlösung) in Kontakt gebracht. Das Inkontaktbringen der inneren Oberflächen mit der basischen Waschlösung kann beispielsweise derart durchgeführt werden, daß die Trennkolonne vollständig mit dieser Lösung gefüllt wird. Dabei kann die basische Waschlösung der Trennkolonne sowohl über Zulaufleitungen im Kolonnenkopf oder im
35 Kolonnensumpf oder an jeder beliebigen Stelle durch die seitliche Kolonnenwand zugeführt werden. Günstig ist es, wenn die Waschlösung innerhalb der Trennkolonne bewegt wird. Dies kann beispielsweise durch Umpumpen der Lösung sowie durch Einblasen
40 von Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Luft, oder Wasserdampf erfolgen. Das Inkontaktbringen ist beispielsweise aber auch dergestalt möglich, daß man die basische Waschlösung vom Kolonnenkopf über die inneren Oberflächen der Trennkolonne herabfließen oder herabrieseln läßt, diese im Kolonnensumpf sammelt
45 und über eine Pumpe wieder in die Zulaufleitung zum Kolonnenkopf einspeist. Zur Erhöhung der Reinigungswirkung kann der herabfließenden basischen Waschlösung vom Kolonnensumpf vorteilhaft ein

Wasserdampfstrom entgegengeleitet werden. Dieser Wasserdampfstrom begünstigt das Inkontaktbringen durch eine gleichmäßige Verteilung der basischen Waschlösung über alle inneren Oberflächen der Trennkolonne. Diese Fahrweise hat gegenüber dem vollständigem Füllen der Kolonne den Vorteil, daß im Regelfall zur Reinigung deutlich weniger basische Waschlösung benötigt wird.

- Als basische Verbindung werden alle die Verbindungen verstanden, die in pH-neutralem Wasser (pH = 7) einen pH-Wert > 7 aufweisen.
- 10 Zweckmäßig werden jedoch solche basischen Verbindungen eingesetzt, die in Wasser bei 20°C und 1 bar (absolut) eine Löslichkeit $\geq 0,1$ g/l zeigen. Als basische Verbindungen geeignet sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und
- 15 Calciumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze schwacher Säuren, wie Kohlensäure, organische Carbonsäuren oder Phosphorsäuren, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat sowie deren Hydrogencarbonate Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat,
- 20 Calciumacetat, Magnesiumacetat, Natriumpropionat, Kaliumpropionat, Calciumpropionat, Magnesiumpropionat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat sowie organische Stickstoffverbindungen, wie C₁- bis C₄-Alkylamin, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, n-Butylamin, 2-Butylamin, tert.-Butylamin,
- 25 min, C₁- bis C₄-Dialkylamine, wie beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Dibutylamin-2, Di-tert.-butylamin, C₁- bis C₄-Trialkylamine, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tributylamin-2, Tri-tert.-butylamin aber auch aminogruppenhaltige organische Hydroxy-
- 30 verbindungen, wie beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, 2-Aminobutanol, 3-Aminobutanol, 4-Aminobutanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol sowie 2-Amino-2-ethyl-1,3-
- 35 propandiol. Erfindungsgemäß kann auch eine wässrige Lösung eingesetzt werden, die zwei oder mehrere der vorgenannten basischen Verbindungen enthält. Bevorzugt werden wässrige Lösungen von Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid eingesetzt.
- 40 Erfindungsgemäß werden basische Waschlösungen verwendet, deren Gewichtsanteil an der basischen Verbindung in der Regel $\geq 0,1$ Gew.-%, ≥ 1 Gew.-%, ≥ 2 Gew.-%, ≥ 3 Gew.-%, ≥ 5 Gew.-% und ≤ 20 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 50 Gew.-%, ≤ 60 Gew.-%, ≤ 70 Gew.-% und alle Werte dazwischen, jeweils bezogen auf das
- 45 Gesamtgewicht der basischen Waschlösung, beträgt. Häufig werden basische Waschlösungen eingesetzt, deren basischen Verbindungen einen Gewichtsanteil zwischen 1 und 20 Gew.-%, oft zwischen 1,5

und 15 Gew.-% oder zwischen 2 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der basischen Waschlösung, aufweisen.

Günstig ist es, wenn die basische Waschlösung während der Reinigung eine Temperatur von ≥ 0 bis 150°C aufweist. Es ist jedoch auch möglich, noch höhere Temperaturen einzustellen. Aus praktischen Erwägungen werden Temperaturen zwischen 20 und 150°C bevorzugt. Häufig weist die basische Waschlösung Temperaturen zwischen 30 und 120°C oder zwischen 40 bis 110°C auf. Die Art, wie die basische Waschlösung aufgeheizt wird, ist prinzipiell unerheblich, beispielsweise können hierfür an der Trennkolonne angebrachte innen- oder außenliegende Wärmetauscher oder eine separat angebrachte elektrische Heizung verwendet werden. Als vorteilhaft hat es sich jedoch erwiesen, wenn das Aufheizen der innerhalb der Trennkolonne herabfließenden basischen Waschlösung durch Wasserdampf erfolgt, welcher am Kolonnensumpf eingeleitet wird. Dies führt auch dazu, daß die basische Waschlösung innerhalb der Trennkolonne heftig bewegt wird. Durch die Kombination der Schritte Umpumpen/Herabfließen der basischen Waschlösung und Einleiten von Wasserdampf erfolgt die Reinigung effektiver, was sich in der Regel auch in kürzeren Reinigungszeiten und in einer geringeren Menge der benötigten basischen Waschlösung niederschlägt. Die Wasserdampf Temperatur beträgt üblicherweise $\geq 100^{\circ}\text{C}$ und kann Werte von $\geq 110^{\circ}\text{C}$, $\geq 120^{\circ}\text{C}$, $\geq 130^{\circ}\text{C}$, $\geq 140^{\circ}\text{C}$, $\geq 150^{\circ}\text{C}$ oder $\geq 160^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Häufig wird der Wasserdampf in Form von unter Druck stehendem Wasserdampf eingespeist. Oft weist der Wasserdampf einen Druck von 4 oder 16 bar auf. Der Dampfstrom wird so eingestellt, daß einerseits die angestrebte Reinigungstemperatur erreicht und gehalten werden kann und andererseits ein Herabfließen und Umpumpen der basischen Waschlösung möglich ist.

Das Reinigen erfolgt erfindungsgemäß bei einem Kolonneninnendruck entsprechend dem äußeren Atmosphärendruck (1 bar absolut), bei Unterdruck (< 1 bar absolut) oder bei Überdruck (> 1 bar absolut), jeweils gemessen im Kolonnenkopf. Abhängig von der Art der basischen Komponente und deren Konzentration in der wässrigen Waschlösung sowie der für die Reinigung gewählten Temperatur kann die Reinigung bei Drücken von ≤ 950 mbar, ≤ 900 mbar, ≤ 850 mbar, ≤ 800 mbar oder noch niedrigeren Drücken erfolgen. Häufig wird die Reinigung jedoch bei Atmosphärendruck oder bei Drücken $\geq 1,5$ bar, ≥ 2 bar, ≥ 3 bar, ≥ 4 bar, ≥ 5 bar (jeweils Absolutwerte) oder noch höheren Drücken, jeweils gemessen im Kolonnenkopf, durchgeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen erfolgt die Reinigung jedoch häufig bei Drücken ≤ 5 bar (absolut). Oft erfolgt die Reinigung bei Atmosphärendruck.

Die Menge der einzusetzenden basischen Waschlösung richtet sich nach vielen Faktoren, beispielsweise dem Volumen der Kolonne, der Art der Kolonneneinbauten, der Art der basischen Verbindung und deren Konzentration in der wässrigen Waschlösung, der Temperatur, 5 der Umpumprate, der Art und dem Grad der Verfilmung usw.. Eine spezifische Mengenangabe ist daher im Rahmen dieser Anmeldung nicht möglich. Üblicherweise werden jedoch Volumenmengen eingesetzt, die $\geq 0,1$ Vol.-%, ≥ 1 Vol.-%, ≥ 3 Vol.-%, ≥ 5 Vol.-%, ≥ 10 Vol.-%, ≥ 20 Vol.-%, ≥ 30 Vol.-%, ≥ 50 Vol.-%, ≥ 70 Vol.-%, ≥ 100 10 Vol.-% oder noch höhere Werte, jeweils bezogen auf das Gesamtin-nenvolumen der Trennkolonne, betragen. Abhängig vom Verschmut-zungsgrad der Kolonne kann es vorteilhaft sein, die Reinigung mehrmals mit kleinen Portionen an frischer basischer Waschlösung durchzuführen.

15

Die erfindungsgemäße Reinigung kann prinzipiell bei auf den inneren Oberflächen anhaftenden Polymerisatfilmen oder -anbackungen erfolgen, welche aus Polymerisatpartikeln gebildet wurden, deren Homo- oder Copolymerisate aus wenigstens einem der folgenden 20 ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind: Vinyl-aromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugs- 25 weise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acryl-säure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und ins-besondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders 30 Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, tert.-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethyl-ester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α,β -mono-ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten 35 Monomere bilden im Fall von nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatsystemen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalisch initiierten wässrigen Emulsions- oder Suspensions- 40 polymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen.

Folgende Monomere werden bei der radikalischen wässrigen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation im Normalfall lediglich 45 als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamt-menge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%

einpolymerisiert: α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren wasserlösliche Salze, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure sowie N-Vinylpyrrolidon.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerisatdispersionen oder -suspensionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1 - C_8 -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetoneacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Suspensions- und Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von bis zu 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren bei Polymerisatverfilmungen oder -anbackungen anwenden, welche aus Polymerisatsystemen gebildet wurden, deren Homo- oder Copolymerisate wenigstens teilweise aus einem ethylenisch ungesättigten

Monomeren der folgenden Monomerenklassen aufgebaut sind: Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyl-laurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-,
10 -ethyl-, -n-butyl-, -tert.-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, sowie
15 ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure.

Insbesondere läßt sich das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren bei Polymerisatverfilmungen oder -anbackungen anwenden, welche
20 aus Polymerisatsystemen gebildet wurden, deren Homo- oder Copolymerisate zu ≥ 10 Gew.-%, ≥ 20 Gew.-%, ≥ 30 Gew.-%, ≥ 40 Gew.-%, ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar zu 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zur Polymerisation eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren,
25 ren, aus wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren der folgenden Monomerenklassen aufgebaut sind: Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4
30 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -tert.-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, α,β -monoethylenisch ungesättigte
35 Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, sowie ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure.

40 Bei Polymerisatfilmen und -anbackungen, welche sich nicht durch das erfindungsgemäße Inkontaktbringen mit einer basischen Waschlösung auf- oder wenigstens ablösen, hat sich gezeigt, daß zumindest die mechanische Ablösung, beispielsweise mit einem Hochdruckwasserstrahl, erleichtert und so die Reinigungszeit gegenüber
45 über der reinen mechanischen Reinigung deutlich verkürzt wird.

Die Zeitdauer des Inkontaktbringens ist beispielsweise stark abhängig vom Volumen und der Art der Einbauten der Trennkolonne, der Beschaffenheit und der Dicke der Polymerisatfilme und -anbackungen, der Art und der Menge der eingesetzten basischen Verbindung, deren Konzentration in wässriger Lösung, der für den Reinigungsprozeß gewählten Temperatur sowie des gewählten Drucks. Abhängig von den vorgenannten Bedingungen kann die Zeitdauer des Inkontaktbringens lediglich wenige Minuten aber auch bis zu mehreren Stunden betragen. Die optimale Zeitdauer läßt sich einfach in leicht durchzuführenden Routineversuchen ermitteln.

Von Bedeutung ist, daß sich nach dem vorgenannten Reinigungsverfahren auch der Trennkolonne vor- oder nachgeschaltete Wärmetauscher und/oder Filtrationseinrichtungen von deren anhaftenden Polymerisatfilmen oder -anbackungen reinigen lassen. Dies ist dadurch möglich, daß man das erfindungsgemäße Inkontaktbringen der inneren Oberflächen der Trennkolonne mit basischer Waschlösung in einfacher Weise auf das Inkontaktbringen der inneren Oberflächen der vor- oder nachgeschalteten Wärmetauscher und/oder Filtrationseinrichtungen, beispielsweise durch Integration dieser Apparate in die Umpumpleitung der basischen Waschlösung, ausdehnt.

Nach dem Reinigungsprozeß wird die basische Waschlösung üblicherweise vollständig aus der Trennkolonne und den eventuell vor- oder nachgeschalteten Apparaten entleert. In der Regel werden die Trennkolonne und die eventuell vor- oder nachgeschalteten Apparate anschließend solange mit vollentsalztem Wasser gespült, bis das Spülwasser einen pH-Wert ≤ 8 oder oft $\leq 7,5$ aufweist. Nach vollständigem Entleeren der Apparate stehen diese erneut zum Entfernen von leichtflüchtigen Bestandteilen aus wässrigen Polymerisatsuspensionen oder Polymerisatdispersionen zur Verfügung.

Beispiele:

1. Beispiel

In einer 9,3 m hohen Trennkolonne mit einem Innendurchmesser von ca. 50 cm und insgesamt 10 sogenannten Regensiebböden wurden wässrige Polymerisatdispersionen, deren Polymerisatpartikel aus Copolymerisaten von tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure aufgebaut waren, durch Einleiten von 4-bar-Wasserdampf von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Behandlung von insgesamt ca. 240 t wässriger Polymerisatdispersionen wies die Kolonne starke Ablagerungen, Anbackungen und Koagulatausfällungen mit einer Dicke von bis zu 5 mm auf, so daß sie nur noch mit

einem gegenüber der Nennleistung verminderten Durchsatz betrieben werden konnte.

Nach vollständiger Entleerung wurde die Trennkolonne wie folgt
5 gereinigt.

In einem als Vorlage dienenden Rührkessel wurden 2 m³ einer 3
gew.-%igen wässrigen Natronlauge vorgelegt und auf ca. 85°C aufge-
heizt. Mit einem Volumenstrom von 2 m³ pro Stunde pumpte man die
10 ca. 85°C heiße Natronlauge über einen in der Zulaufleitung befind-
lichen Beutelfilter und eine Aufgabeeinrichtung auf den obersten
Boden der Kolonne, so daß die heiße Natronlauge über die Regen-
siebböden im Inneren der Trennkolonne herabfließen konnte.
Gleichzeitig wurde der Trennkolonne am Kolonnensumpf 400 kg 4
15 bar-Wasserdampf pro Stunde zudosiert. Nach einer Stunde beendete
man die Zuläufe und entleerte die Trennkolonne sowie die entspre-
chenden Zulaufleitungen vollständig. Anschließend wurde die
Anlage kontinuierlich mit 600 Liter entionisiertem Wasser ge-
spült. Am Ende hatte das Spülwasser einen pH-Wert von 7,5. Nach
20 Entleerung der Kolonne konnten keine Ablagerungen oder
Anbackungen mehr festgestellt werden. Die Trennkolonne ließ sich
wieder mit 100 % ihrer Leistung betreiben.

2. Beispiel

25

In einer 13 m hohen Trennkolonne mit einem Innendurchmesser von
ca. 80 cm und insgesamt 20 sogenannten Regensiebböden wurden
wässrige Polymerisatdispersionen mit unterschiedlichsten Zusam-
mensetzungen durch Einleiten von 4 bar-Wasserdampf von leicht-
30 flüchtigen Bestandteilen befreit. Zur Herstellung der jeweiligen
wässrigen Polymerisatdispersionen wurden Monomerenmischungen
verwendet, die als Hauptmonomere n-Butylacrylat, Styrol, 2-Ethyl-
hexylacrylat, Acrylnitril oder Vinylacetat enthielten. Nach
Behandlung von insgesamt ca. 2000 t wässriger Polymerisatdisper-
35 sionen wies die Kolonne starke Verfilmungen, Ablagerungen und
Koagulatausfällungen mit einer Dicke von bis zu 5 mm auf, so daß
sie nur noch mit deutlich verminderten Durchsätzen, jeweils
bezogen auf die entsprechenden Nennleistungen, betrieben werden
konnte.

40

Nach vollständiger Entleerung wurde die Trennkolonne wie folgt
gereinigt.

In einem als Vorlage dienenden Rührkessel wurden ca. 4000 kg
45 einer 2 gew.-%igen wässrigen Natronlauge bei etwa 25°C vorgelegt.
Mit einem Volumenstrom von ca. 12 m³ pro Stunde pumpte man die
wässrige Natronlauge über einen in der Zulaufleitung befindlichen

11

Beutelfilter und eine Aufgabeeinrichtung auf den obersten Boden der Kolonne. Dabei wurde die wässrige Natronlauge mittels eines Dampfinjektors in der Zulaufleitung auf ca. 100°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurden der Trennkolonne am Kolonnensumpf pro Stunde 5 ca. 500 kg 4 bar-Wasserdampf zudosiert. Nach ca. 20 Minuten wurde der Zulauf an frischer wässriger Natronlauge beendet. Anschließend pumpte man die im Kolonnensumpf angesammelte Natronlauge über die Eintragspumpe auf den obersten Boden der Kolonne zurück, von wo sie kontinuierlich über alle Regensiebböden herab- 10 floß. Der Volumenstrom der Umwälzung betrug ebenfalls ca. 12 m³ pro Stunde. Dabei erhöhte man innerhalb von 6 Stunden die Menge des am Kolonnensumpf eingespeisten 4 bar-Wasserdampfes sukzessive auf ca. 1700 kg pro Stunde. Nach insgesamt 6 Stunden wurde die Dampfzufuhr und das Umpumpen der wässrigen Natronlauge beendet. 15 Anschließend entleerte man die Trennkolonne vollständig. Danach wurde die Trennkolonne mit ihren Zu- und Ableitungen fünfmal mit je 200 l entionisiertem Wasser von der Natronlauge freigespült und jeweils vollständig entleert. Am Ende hatte das Spülwasser einen pH-Wert von 7,5. Die Trennkolonne konnte wieder mit 100 % 20 ihrer Leistung betrieben werden.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Trennkolonnen, durch die wässrige
5 Polymerisatdispersionen oder Polymerisatsuspensionen im
Anschluß an die Polymerisationsreaktionen zum Entfernen von
leichtflüchtigen Bestandteilen geleitet wurden, dadurch
gekennzeichnet, daß das Reinigen ein Inkontaktbringen der
inneren Oberflächen der Trennkolonnen mit einer wässrigen
10 Lösung einer basischen Verbindung umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Gewichtsanteil der basischen Verbindung in der wässrigen
Lösung > 0 und ≤ 70 Gew.-% beträgt.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die wässrige Lösung einer basischen Verbindung
eine Temperatur von ≥ 0 bis 150°C aufweist.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Reinigen bei einem Druck von bis zu 5 bar
(absolut), gemessen im Kopf der Kolonne, erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als basische Verbindung Natriumhydroxid und/
oder Kaliumhydroxid eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die auf den inneren Oberflächen der Trenn-
kolonnen anhaftenden Polymerisatverfilmungen und -anbackungen
aus wässrigen Polymerisatdispersionen und Polymerisatsuspen-
sionen gebildet wurden, deren Homo- oder Copolymerisate
wenigstens teilweise aus einem ethylenisch ungesättigten
35 Monomeren der folgenden Monomerenklassen aufgebaut waren:
Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden
Monocarbonsäuren, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -
monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, mit 1
bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen, α,β -monoethylenisch
40 ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide sowie
monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/00154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D3/00 B08B9/02 F28G9/00 C23G1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D B08B F28G C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 728 272 A (HAMMON ULRICH ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) column 1, line 5 -column 2, line 23; claims --- | 1-6 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 17729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1977-51661y XP002167113 & SU 539 065 A (BASOV B K), 13 January 1977 (1977-01-13) abstract --- | 1-6 |
| X | GB 1 368 393 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 25 September 1974 (1974-09-25) page 1, column 1-84; claims --- -/- | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2001

Date of mailing of the international search report

22/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Persichini, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/00154

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 865 628 A (CALLAHAN JOSEPH W ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) column 2, line 23-52 --- | 1-6 |
| X | US 4 904 309 A (KOMABASHIRI TAKAMICHI ET AL) 27 February 1990 (1990-02-27) abstract; example 2 ----- | 1-6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00154

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| US 5728272 A | 17-03-1998 | DE 19536179 A CA 2183673 A CN 1151393 A CZ 9602735 A EP 0765854 A JP 9110779 A SG 50765 A | 03-04-1997 29-03-1997 11-06-1997 13-05-1998 02-04-1997 28-04-1997 20-07-1998 |
| SU 539065 A | 15-12-1976 | NONE | |
| GB 1368393 A | 25-09-1974 | NONE | |
| US 3865628 A | 11-02-1975 | NONE | |
| US 4904309 A | 27-02-1990 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00154

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D3/00 B08B9/02 F28G9/00 C23G1/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D B08B F28G C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 728 272 A (HAMMON ULRICH ET AL) 17. März 1998 (1998-03-17) Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Zeile 23; Ansprüche | 1-6 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 17729 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1977-51661y XP002167113 & SU 539 065 A (BASOV B K), 13. Januar 1977 (1977-01-13) Zusammenfassung | 1-6 |
| X | GB 1 368 393 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 25. September 1974 (1974-09-25) Seite 1, Spalte 1-84; Ansprüche | 1-6 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Persichini, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00154

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 3 865 628 A (CALLAHAN JOSEPH W ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) Spalte 2, Zeile 23-52 ---- | 1-6 |
| X | US 4 904 309 A (KOMABASHIRI TAKAMICHI ET AL) 27. Februar 1990 (1990-02-27) Zusammenfassung; Beispiel 2 ----- | 1-6 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00154

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5728272 A | 17-03-1998 | DE 19536179 A | 03-04-1997 |
| | | CA 2183673 A | 29-03-1997 |
| | | CN 1151393 A | 11-06-1997 |
| | | CZ 9602735 A | 13-05-1998 |
| | | EP 0765854 A | 02-04-1997 |
| | | JP 9110779 A | 28-04-1997 |
| | | SG 50765 A | 20-07-1998 |
| SU 539065 A | 15-12-1976 | KEINE | |
| GB 1368393 A | 25-09-1974 | KEINE | |
| US 3865628 A | 11-02-1975 | KEINE | |
| US 4904309 A | 27-02-1990 | KEINE | |